Série U
N° d'ordre : 134

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

PAR

ESKILD LOUS
INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. S.

Ire THÈSE : Étude sur le Chlorure de molybdène pentavalent.

IIe THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 23 Janvier 1943 devant la Commission d'examen

MM. A. KIRRMANN, *président* ;
A. CHRETIEN, *examinateur*.
H. FORESTIER, *examinateur*.

IMP. GÉNÉRALE
Jean de Bussac
2, Cours Sablon, 2
Clermont-Ferrand

UNIVERSITE DE STRASBOURG — FACULTE DES SCIENCES

Série U
N° d'ordre : 134

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

PAR

ESKILD LOUS
INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. S.

Ire THÈSE : Étude sur le Chlorure de molybdène pentavalent.

IIe THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 23 Janvier 1943 devant la Commission d'examen

MM. A. KIRRMANN, *président* ;
A. CHRETIEN, *examinateur*.
H. FORESTIER, *examinateur*.

IMP. GÉNÉRALE
Jean de Bussac
2, Cours Sablon, 2
Clermont Ferrand

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen . . . . . : A. DANJON, professeur d'Astronomie.

Doyen honoraire . . : E. BATAILLON.

Professeurs honoraires : E. CHATTON — E. ESCLANGON — M. FRECHET — H. GAULT — M. GIGNOUX — L. HACKSPILL — C. HOUARD — E. de MARGERIE — G. RIBAUD — R. THIRY — E. TOPSENT — G. VALIRON — H. VILLAT.

Professeurs :

H. OLLIVIER. . . .	Physique générale.
E. TERROINE. . . .	Physiologie générale.
J. de LAPPARENT. . .	Minéralogie et Pétrographie.
G. DUBOIS.	Géologie et Paléontologie.
P. de BEAUCHAMP. .	Zoologie et Anatomie comparée.
L. BOUNOURE. . . .	Biologie générale.
R. ROMANN.	Chimie générale et Chimie physique.
G. FOEX.	Physique expérimentale.
A. KIRRMANN. . . .	Chimie organique.
H. WEISS.	Physico-chimie des hydrocarbures.
L. NEEL.	Physique générale.
G. HUGEL.	Chimie du pétrole.
R. HOCART.	Minéralogie.
A. ROUSSEL.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions.
R. BONNET.	Physique et Chimie biologiques.
A. CHRETIEN. . . .	Chimie minérale.
J. MARESQUELLE. .	Botanique.
H. FORESTIER. . .	Chimie.
N.	Botanique.
N.	Mécanique rationnelle.
N.	Chimie générale.
N.	Analyse supérieure.
N.	Physique du Globe.
N.	Mathématiques générales.

Maîtres de conférences :

J. ROTHE.	Physique du Globe.
Ch. SADRON.	Physique générale.
Ph. L'HERITIER. . .	Zoologie.
J. YVON.	Physique mathématique.
L. CAGNIARD. . . .	Physique du Globe.
A. HEE.	Botanique.
E. WOLFF.	Biologie générale.
Ch. EHRESMANN. .	Mathématiques.
Cl. CHABAUTY. . . .	Mathématiques générales.
N.	Chimie appliquée.

Secrétaire :

E. MARANDON.

A MON MAITRE

Monsieur André CHRETIEN

PROFESSEUR DE CHIMIE MINÉRALE
A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

A LA MEMOIRE DE MON PERE

KRISTIAN LOUS

CHARGÉ DE COURS
A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ D'OSLO

INTRODUCTION

Le molybdène est devenu un auxiliaire important de la sidérurgie moderne et les usages du métal pur ont tendance à se développer. Ce métal prend ainsi une place grandissante, déjà considérable, par ses applications. La connaissance de la chimie de cet élément n'est pas dans un état d'avancement correspondant. On s'en rend compte par le volume relativement petit qui lui est consacré dans les traités de chimie minérale.

Les chlorures de molybdène sont particulièrement défavorisés, leurs dérivés plus encore, les oxychlorures notamment. Cela tient, peut-être, aux propriétés assez singulières de ces corps, et parfois opposées de l'un à l'autre. Ainsi, le chlorure Cl^5Mo est extrêmement sensible à l'humidité ; le chlorure Cl^3Mo, au contraire, n'est pas altéré par l'eau à 20°.

Il est vraiment difficile de se faire une opinion sur la véritable physionomie de ces corps, tant sont discordantes les indications des auteurs.

D'autre part, une connaissance moins superficielle des chlorures de molybdène pourrait conduire à modifier le procédé d'extraction du métal et peut-être même à le changer totalement. Le procédé actuellement en usage, par production de molybdène pulvérulent en réduisant l'oxyde à l'hydrogène suivi de frittage, conduit à un métal renfermant des alcalins qui nuisent souvent aux propriétés des produits fabriqués.

Ce travail n'est que le début d'une étude plus étendue. Il concerne uniquement le chlorure pentavalent Cl^5Mo.

Nous avons tout d'abord recherché un solvant salin de chlorure Cl^5Mo. Dans ce but, l'analyse thermique de quatre systèmes binaires a été faite ; le second constituant est respectivement le chlorure ferrique, le chlorure d'aluminium, l'aluminium-chlorure de sodium, l'oxychlorure de molybdène O^2Cl^2Mo. Nous avons déterminé, d'autre part, le diagramme d'équilibre du système Cl^3Al-$ClNa$ dans le but de préciser les conditions de préparation de l'aluminium-chlorure de sodium.

Nous avons ensuite fait des mesures de tension de vapeur pour le chlorure Cl^5Mo solide ou liquide dans tout un intervalle de température, en vue de préciser sa stabilité thermique.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Institut de Chimie de Strasbourg sous la direction de M. André Chrétien, professeur. Je suis heureux de pouvoir exprimer à mon Maître la profonde reconnaissance que je lui garde pour l'accueil si simple et si cordial qu'il m'a réservé dans son laboratoire.

J'y ai vécu, malgré les inconvénients du moment, dans une ambiance des plus favorables : active, intéressante et agréable.

J'ai eu de plus l'avantage et l'honneur de préparer le cours de Chimie Minérale de M. Chrétien, pendant deux ans, ce qui m'a valu l'acquisition d'un précieux bagage pratique.

J'ai bénéficié d'une aide matérielle renouvelée de la part de l'Université de Strasbourg. Je prie Monsieur le Doyen Danjon, qui m'a toujours accueilli très favorablement, d'accepter l'hommage de mes remerciements.

PREMIERE PARTIE

EQUILIBRES SOLIDES - LIQUIDES

I. — Généralités

Préparation des corps. — Parmi les corps utilisés, le chlore, le chlorure de molybdène V, le chlorure de fer III et le chlorure d'aluminium ont été préparés spécialement.

Chlore. — On part d'un produit électrolytique liquéfié fourni par la Société d'Electrochimie. Il titre 99,95 p. 100 de chlore. Ses impuretés sont des composés organiques chlorés ; elles restent dissoutes dans le chlore liquide, mais ne passent pas dans le chlore obtenu par vaporisation partielle du liquide. La bouteille de fer qui le contient est relié par un tube de plomb à un appareil de purification tout en Pyrex, dont les différentes parties sont assemblées par soudure ou par rodage.

Cet appareil (fig. 1), comprend successivement un barboteur B_1 contenant de l'acide pyro-phosphorique, un premier condenseur C_1, une tour K de bioxyde de manganèse granulé chauffé à 200°, un réfrigérant N à eau, deux colonnes L de paille de fer, un second condenseur C_2, et un manomètre.

La condensation du chlore suivie d'une évaporation fractionnée, faite avant la purification chimique et répétée après, élimine toute trace residuelle d'air, de gaz carbonique, d'hydrogène et de gaz chlorhydrique.

La colonne de bioxyde de manganèse chauffé détruit le gaz chlorhydrique.

Les colonnes de paille de fer permettent une dessiccation très efficace du chlore (Hackspill) [1].

Les robinets et les rodages sont lubrifiés avec un produit à base de vaseline et de paraffine ayant subi un traitement au chlore. Ce produit est voisin de ceux que d'autres auteurs ont utilisés avant nous.

L'appareil est vidé d'air à l'aide d'une trompe à vapeur de mercure protégée par une colonne de 25 cm. de hauteur remplie de soude en pastilles (une autre colonne de soude solide est placée entre la trompe à vapeur de mercure et la trompe à eau qui l'alimente).

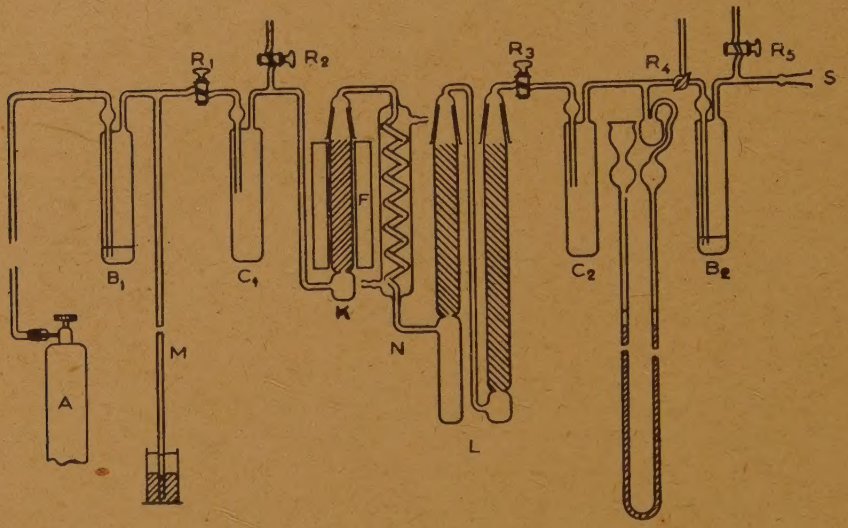

Fig. 1.

Le chlore brut est admis dans l'appareil et condensé en C_1 par refroidissement avec un mélange neige carbonique - acétone. Le liquide C_1 est réchauffé en enlevant le mélange réfrigérant. Les fractions de tête sont rejetées par le robinet R_2, ainsi que les fractions de queue. Les fractions médianes viennent se condenser en C_2 après purification. Le liquide C_2 est lui-même fractionné par évaporation en éliminant les portions de tête et de queue par le robinet R_4. Les portions médianes donnent le chlore d'utilisation, dont le débit est indiqué par le barboteur B_2 à acide pyrophosphorique.

Remarque. — Il va sans dire que les robinets R_1 et R_2 ne doivent être ouverts pour l'évacuation du chlore en dehors

de l'utilisation qu'après l'établissement dans l'appareil d'une pression au moins égale à 1 atm., ce qui est montré par les manomètres.

Chlorure de molybdène V. — Il est prépare par synthèse directe. Le molybdène est sous forme de fil de diamètre 1 mm. coupé en tronçons de 1 à 2 cm. Il titre au moins 99,95 p. 100. Ce métal est mis au contact du chlore à 400°, après décapage avec de l'eau régale faiblement azotique, puis lavage à l'eau, l'alcool et l'éther ; il est alors blanc d'argent. La préparation du chlorure de molybdène V à l'état de grande pureté a fait l'objet d'un travail de Hönigschmidt (2), en vue de déterminations du poids atomique.

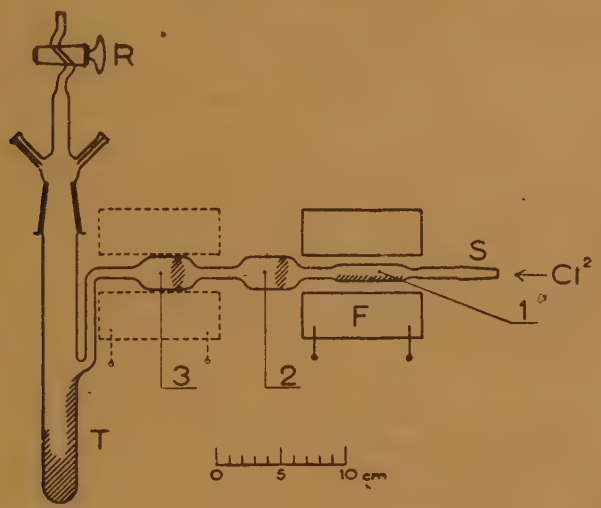

Fig. 2.

Nous procédons d'une manière analogue, mais simplifiée : fusion et distillation fractionnée dans un courant de chlore. L'opération est répétée. On élimine ainsi les chlorures inférieurs dans les fractions de queue et les oxychlorures dans les fractions de tête.

La préparation utilise un tube avec tubulure latérale comportant trois ampoules successives (fig. 2). Ce tube est relié par un rodage S à l'appareil de production de chlore pur qui débite, le robinet R étant ouvert. Le molybdène est placé en 1. Un petit four électrique à enroulement glisse à volonté de 1 en 3.

Le four étant tout d'abord en 1, le chlorure Cl^5Mo formé vient se condenser en 2 ; en même temps que quelques gouttes de chlore liquide sont formées au fond du tube T.

On déplace le four de 1 en 2, le robinet R étant fermé, après avoir ouvert le robinet R_5 (fig. 1).

Le fond du tube T est réchauffé légèrement pour vaporiser le chlore, ce qui permet l'élimination des fractions de tête par condensation en 1.

Peu après, R est ouvert et R_5 fermé ; les fractions médianes sont ainsi poussées de 2 en 3.

Le four est avancé en 3 et le fractionnement est répété comme précédemment. Finalement, le chlorure de molybdène est amené au fond du tube T à l'aide d'une flamme de Bunsen.

Le chlorure de molybdène ainsi obtenu est très beau, bien cristallisé, noir très foncé légèrement bleuté, rappelant l'iode par son aspect. Il fond en un liquide brun intense et donne des vapeurs brunes teintées de rouge. Liquide et vapeur sont très denses.

Le produit est très pur, comme le montrent les nombres suivants se rapportant à l'analyse de deux échantillons :

Molybdène		Chlore	
Théorique	Trouvé	Théorique	Trouvé
35,13	35,10	64,87	64,6
	35,15		64,84

Chlorure de fer III et chlorure d'aluminium. — Chacun de ces sels est préparé en vue de déterminer le liquidus et le solidus de ses mélanges avec le chlorure de molybdène V. Les mélanges sont faits directement dans le tube même à analyse thermique.

Ce tube (fig. 3), comporte deux tubulures latérales opposées par lesquelles arrivent respectivement l'un et l'autre des deux sels formant le mélange. Le chlorure de molybdène V est introduit, tout d'abord, par la tubulure B, ainsi qu'il est dit ci-dessus. Le chlorure de fer III, ou le chlorure d'aluminium, formé en A par synthèse directe passe par sublimation progressive dans le tube T.

La tubulure C est reliée à l'appareil de production de chlore pur comme la tubulure B.

Le métal, fer ou aluminium, mis en A est chauffé par un four électrique F à enroulement : 400° pour le fer, 600° pour l'aluminium. Le fer est la poudre R.P. « pour analyse » et l'aluminium est le produit Prolabo en lames à 99,9 p. 100.

Les chlorures obtenus sont très beaux. Le chlorure de fer III est cristallisé en fines paillettes dont la coloration varie du jaune orangé au vert foncé avec reflets rouges.

Après avoir reçu sa charge des deux chlorures, le tube laboratoire est séparé au chalumeau en K et en M.

En plus du chlorure de fer III et du chlorure d'aluminium, divers autres corps ont été mélangés au chlorure de molybdène dans le tube à analyse thermique : chlorure de sodium, chlorure de potassium, chlorure d'ammonium, chlorure de baryum, chlorure de cuivre II, oxychlorure O^2Cl^2Mo. Chacun d'eux est mis préalablement dans ce tube en quantité connue par pesée.

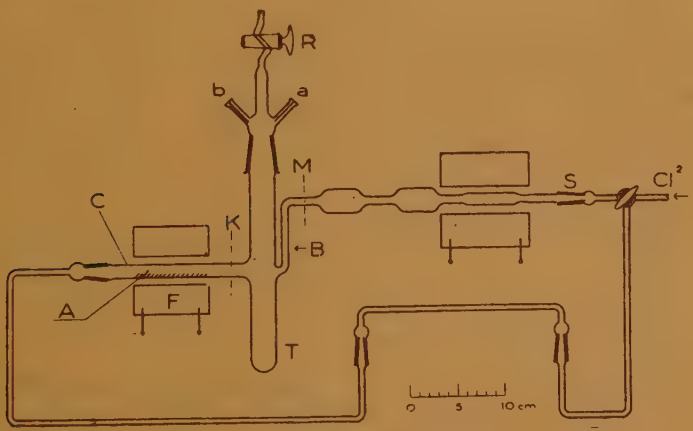

Fig. 3.

Technique. — L'analyse thermique est faite en vase clos dans le tube même chargé du chlorure de molybdène V et d'un autre constituant, sous une atmosphère d'azote à la pression normale avec agitation automatique rythmée.

La température est repérée par un couple platine, platine-rhodium plongeant dans le mélange étudié, avec gaine protectrice en verre de silice.

Le couple est étalonné avec huit points fixes : transition du sel de Glauber, ébullition normale de l'eau, fusion du bismuth, du cadmium, du zinc, ébullition du soufre, fusion de l'antimoine et fusion du chlorure de sodium.

En raison de l'oxydation du métal à l'air et de la dissolution de l'oxyde formé dans le métal fondu, le bismuth, le cadmium et l'antimoine donnent des résultats plus ou moins incohérents. On obtient d'excellents paliers si le métal est fondu dans le vide. Cette condition n'est pas indispensable avec le zinc, l'oxyde n'étant pas soluble dans le métal en fusion.

Le couple est relié à un galvanomètre dont le montage permet d'apprécier le 1/2 degré (0,5 mm. sur l'échelle) entre 100° et 800°.

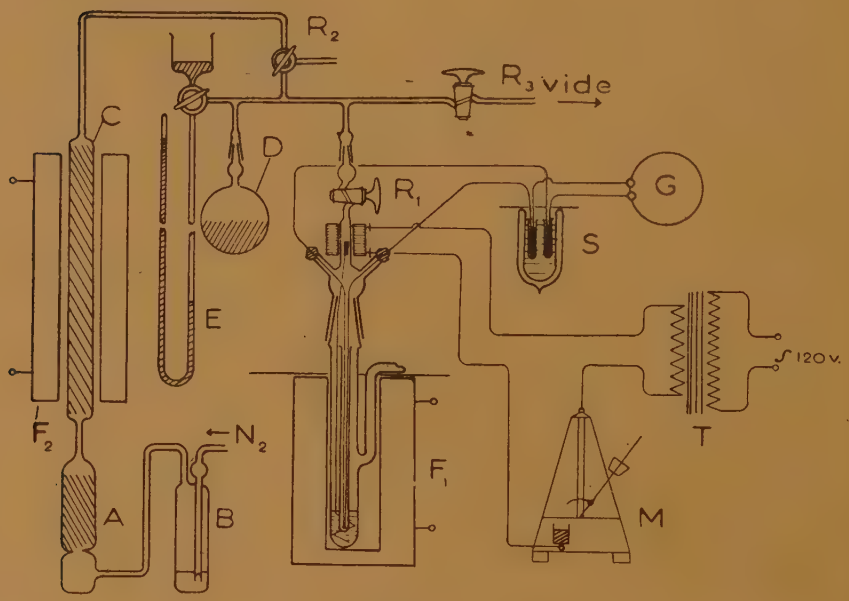

Fig. 4.

Le tube à analyse thermique (T, fig. 3), porte un rodage coiffé d'une haute partie laissant passer le couple en a et b avec tubulure axiale à robinet adaptée sur l'appareil de purification de l'azote.

L'agitation utilise un fil de platine spiralé à sa partie inférieure et fixé à sa partie supérieure sur un cylindre évidé de

fer. Cet agitateur se déplace d'un mouvement vertical alternatif grâce à un solénoïde bobiné extérieurement sur le tube avec interruption périodique du courant électrique par l'intermédiaire d'un métronome. Un petit transformateur de 12 watts alimente le système. La fréquence de l'agitation est généralement de 2 par seconde.

Le tube à analyse thermique étant mis en place (fig.4), chargé du mélange à étudier, le vide est fait par R_3 avec une trompe à vapeur de mercure pour éliminer son atmosphère de chlore. De l'azote d'une bombe, désoxygéné et séché, est ensuite introduit dans l'appareil à la pression ordinaire. L'azote traverse successivement de l'acide sulfurique, du chlorure de calcium et une toile de cuivre spiralée porté à 500°. Un ballon (D) desséchant de sécurité à anhydride phosphorique est branché sur la tubulure d'arrivée de l'azote dans le tube laboratoire.

Détermination du liquidus et du solidus.

On opére par analyse thermique en utilisant les courbes de refroidissement qui sont ici généralement bonnes, contrairement aux courbes d'échauffement. Le début et la fin de la cristallisation y sont très apparents et se produisent sans retard sauf pour le système Cl^3Al-ClNa.

Le tube fermé contenant le mélange est chauffé par un four électrique à enroulement qui l'entoure sur les 3/4 de sa hauteur (fig. 4), On évite ainsi un dépôt important par condensation au voisinage de la partie fondue, ce qui perturberait la détermination de la composition du mélange qui est faite ultérieurement.

Cela tient à la nature de certains constituants des mélanges considérés qui sont très volatils — voire même sublimables — et présentent un point d'ébullition voisin du point de fusion.

La fig. 5 (I et II) donne des exemples courants de courbes de refroidissement.

L'échauffement est fait lentement jusqu'à la fusion totale du mélange, sinon la plus grande partie serait entraînée, par suite de l'ébullition, dans les régions froides du tube.

Le tube est laissé en place dans le four après fusion du mélange pendant que l'on suit la marche descendante de la température. Au préalable, l'intensité du courant de chauffe a été diminuée afin de ralentir d'une manière appropriée la vitesse du refroidissement. Pour chaque expérience relative à un même système, le

Fig. 5 (I)

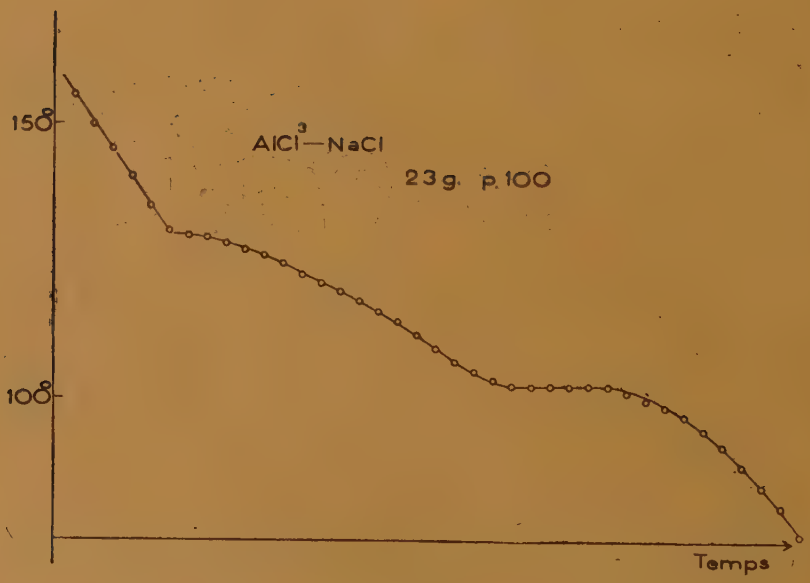

Fig. 5 (II).

refroidissement est fait ainsi dans des conditions pratiquement identiques, avec des quantités de matière comparables, ce qui rend utilisables les courbes de longueur des paliers.

Composition des mélanges.

Elle est déterminée, après solidification totale du mélange, par analyse chimique.

Une petite quantité de matière s'est déposée au voisinage du rodage. Elle n'est pas intervenue, on l'élimine.

Le mélange utile forme un culot. Il est mis en solution dans de l'eau ou dans de l'alcool à 95° à la température ordinaire.

Le chlorure de molybdène V est hydrolysé brutalement par l'eau froide avec dégagement tumultueux de gaz chlorhydrique ; les projections de liquide sont possibles. L'alcool modère beaucoup le phénomène. Il est vraiment nécessaire d'utiliser de l'alcool au lieu d'eau pour dissoudre les mélanges riches en chlorure de molybdène V.

Tous les mélanges utilisés à base de Cl^5Mo donnent une solution concentrée, aqueuse ou alcoolique, verte qui devient rouge par dilution à l'eau, avec retour au vert par addition d'acide chlorhydrique en quantité massive. Peut-être s'agit-il de combinaison hydrolysable entre un oxychlorure et l'acide chlorhydrique.

La solution contenant la totalité du mélange mis en œuvre (8 à 10 g.) est étendue à 500 cm^3. On en utilise de 10 à 25 cm^3 par dosage. Son analyse porte sur le molybdène seul pour les mélanges dont le second constituant est connu par pesée (cas des chlorures ClNa, ClK, $ClNH^4$, Cl^2Ba, Cl^2Cu et de l'oxychlorure O^2Cl^2Mo). Elle porte aussi dans le cas contraire sur l'élément métallique du second constituant (chlorures Cl^3Fe et Cl^3Al), qui est séparé préalablement.

Le fer est précipité comme hydroxyde par addition d'ammoniaque, ainsi que l'aluminium. Le précipité d'hydroxyde est dissous dans l'acide chlorhydrique, puis reprécipité par l'ammoniaque afin d'éviter les causes d'erreur dues à l'adsorption du molybdène. L'opération est répétée jusqu'à trois fois si le mélange est très pauvre en chlorure Cl^5Mo.

Le molybdène est dosé, après séparation du fer ou de l'aluminium, comme oxyde hexavalent O^3Mo, en passant par le sulfure S^3Mo.

La solution ammoniacale est traitée par un courant de gaz sulfhydrique jusqu'à coloration rouge vif, puis elle est addi-

tionnée d'acide sulfurique à 20 p. 100 en léger excès. Le sulfure S^3Mo précipite sous une forme favorable, qui se décante bien et se sépare facilement par filtration (on peut utiliser un papier à filtration « extra rapide », étiquette noire Durieux, par exemple). Le grillage du sulfure S^3Mo (200 mg.) est fait dans un creuset de porcelaine ouvert chauffé avec un Bunsen en flamme éclairante, pendant 20 minutes. Les résultats sont excellents et la méthode est très commode.

II. — Systèmes

Les mélanges en toutes proportions de chlorure de molybdène V et des chlorures ClNa, ClK, Cl^2Ba, Cl^2Cu donnent toujours par refroidissement une courbe à palier sans autre particularité, même après chauffage jusqu'à 220° au moins prolongé pendant plusieurs heures avec agitation. Ce palier correspond très sensiblement à la température de congélation du chlorure de molybdène V. Les corps ClNa, ClK, Cl^2Ba et Cl^2Cu apparaissent donc comme insolubles dans le chlorure Cl^5Mo fondu.

Système Cl^5Mo-Cl^3Fe.

L'étude des mélanges de chlorure de molybdène V et de chlorure de fer III présente des difficultés particulières quand le titre en chlorure Cl^3Fe dépasse 70 p. 100 environ : ces mélanges doivent être portés pour la fusion totale à une température telle que la sublimation des deux chlorures devient très gênante. Pour chacun d'eux la température d'ébullition et la température de fusion sont très rapprochées. Il est nécessaire de partir d'une quantité de matière suffisante pour qu'il subsiste la quantité convenant à une bonne analyse thermique et d'opérer rapidement tant à l'échauffement qu'au refroidissement.

Au-delà de 86 pour 100 en Cl^3Fe, l'opération n'est plus possible sous la pression normale.

Nous avons admis comme température de fusion du chlorure de fer III le nombre correspondant à la cassure de la courbe des tensions de vapeur, qui est le seul acceptable : 306° (Stirnemann et Maier) ([3]).

Les différents mélanges utilisés présentent une seule température de fin de solidification et cette température est toujours la même dans les limites de la précision atteinte : 183°5. Les nombres extrêmes trouvés sont 180° et 184°.

Elle correspond au dépôt d'un eutectique des deux chlorures purs comme le montrent les courbes des longueurs des paliers qui excluent l'existence de solutions solides. Le titre en chlorure Cl^3Fe de cet eutectique est 11,5 g. p. 100.

Le domaine de cristallisation du chlorure Cl^5Mo est donc peu étendu.

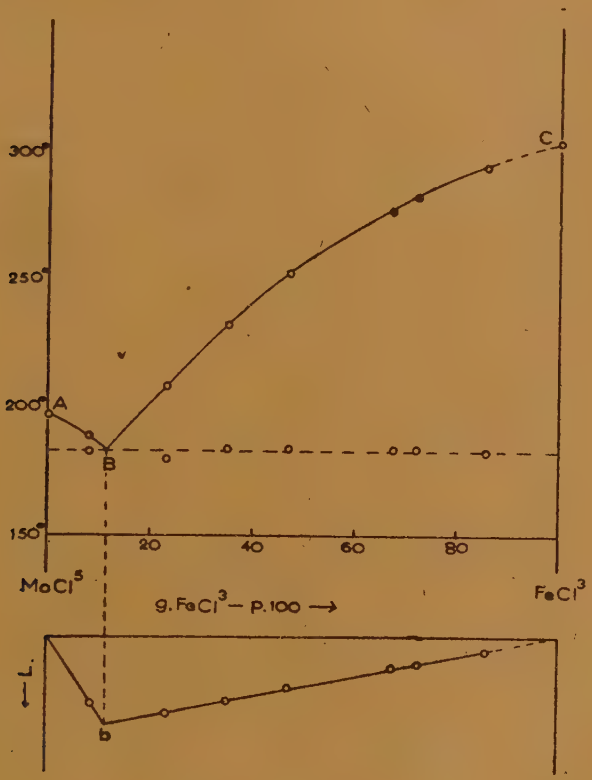

Fig. 6.

Le nombre trouvé pour la température de fusion du chlorure de molybdène V est 197°. Il est plus élevé que celui indiqué par Debray ([17]) en 1868 et retrouvé en 1910 par Michael et Murphy ([4]) 194°. L'addition de chlorure de fer III ne l'abaisse au total que de 13°5.

Le tableau suivant rassemble les données expérimentales auxquelles correspond la fig. 6.

Tableau 1

g. Cl_3Fe p. 100	Températures		Longueur du palier pour 10 g. de mélange (mm.)
	solidification commençante	solidification finissante	
0	197°		
8	189°	183°	51
23	208°5	180°	60
35	238°	184°	50
47	253°	184°	40
67	278°	184°	25
72	283°5	184°	21
86	296°		
Moyenne : 183°5			

Système Cl^5Mo-Cl^3Al.

L'étude de ce système présente des difficultés analogues à celles du système Cl^5Mo-Cl^3Fe et pour les mêmes raisons. Elle est un peu moins étendue vers les mélanges pauvres en chlorure Cl^5Mo ; le dernier mélange utilisé correspond à un titre de 76,5 p. 100 en Cl^3Al au lieu de 86 p. 100 en Cl^3Fe.

Ici encore, la solidification se termine toujours à la même température quelle que soit la composition : les courbes de refroidissement ne montrent qu'un palier : température 117° (les nombres extrêmes sont 119°5 et 115°).

Les courbes de Tammann (fig. 7), montrent que ce palier correspond au dépôt d'un eutectique des deux sels purs. L'eutectique titre 38 p. 100 en chlorure d'aluminium.

La température de fusion du chlorure de molybdène V s'abaisse beaucoup plus par addition de chlorure d'aluminium que par addition de chlorure de fer III. L'abaissement est de 80° au lieu de 13°5.

L'eutectique des deux chlorures Cl^5Mo et Cl^3Al est plus pauvre en chlorure de molybdène que celui des deux chlorures Cl^5Mo et Cl^3Fe.

La branche du liquidus (AB, fig. 7), relative au dépôt de

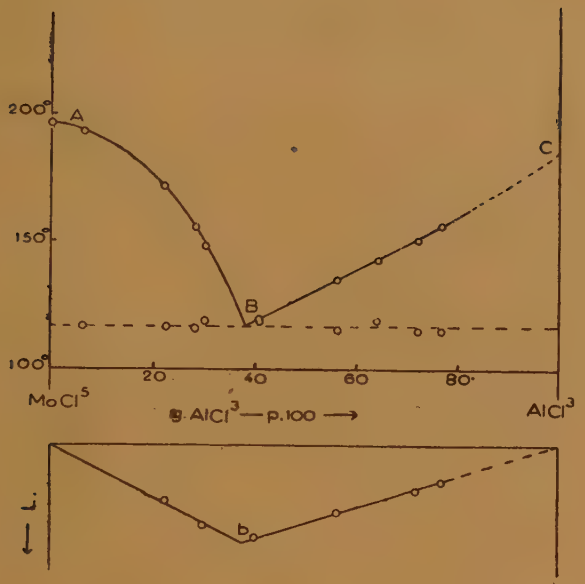

Fig. 7.

Tableau 2

g Cl^3Al p. 100	Températures		Longueur du palier pour 10 g. de mélange (mm.)
	solidification commençante	solidification finissante	
0	197°		
6	193°	117°	
22	172°	117°	44
28	156°	116°	
30	148°5	119°5	63
40,5	120°	118°	73
56	135°5	116°	
64	143°	119°5	
72	151°	115°	36
76,5	157°	115°5	28
	Moyenne : 117°		

chlorure de molybdène est franchement courbe, celle relative au dépôt de chlorure d'aluminium est assez voisine d'une droite. Par extrapolation, cette dernière donne 187° pour la température de fusion du chlorure d'aluminium sous 1 atmosphère. Ce nombre est très voisin de l'indication donnée par Friedel et Crafts : de 186° à 190° sous 2,5 atm. (5).

Le tableau 2 rassemble les données expérimentales

Système Cl^5Mo-[Cl^4Al] Na.

L'aluminium-chlorure de sodium est un composé relativement maniable. Il est préparé à part et introduit le premier dans le tube laboratoire, comme pour les chlorure de sodium, potassium, baryum et cuivre. Cependant on doit faire vite car le sel est assez altérable à l'air humide.

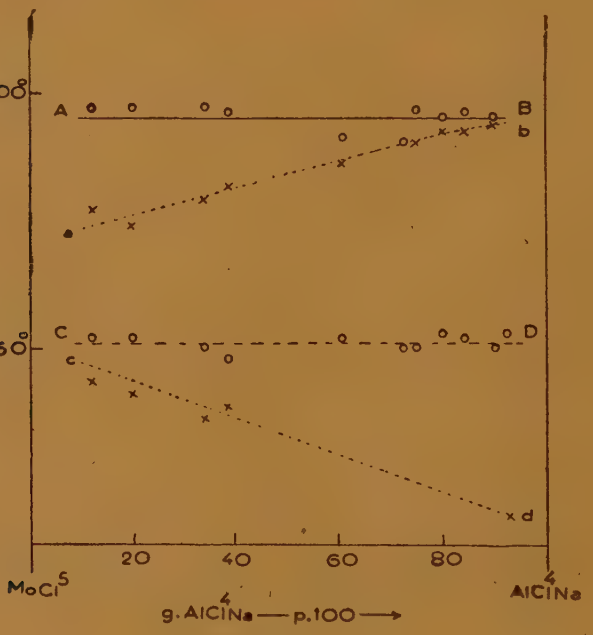

Fig. 8.

Nous avons mis en œuvre des mélanges de chlorure de molybdène V et d'aluminium-chlorure dont le titre de ce dernier sel va de 11,8 à 92,5.

Tous ces mélanges donnent une courbe de refroidissement

avec deux paliers. La température moyenne relative au premier palier est 195° (nombres extrêmes 190° et 197°), celle relative au second palier est 151° (nombres extrêmes 148° et 153°). Ces deux nombres sont peu éloignés respectivement des températures de solidification du chlorure Cl^5Mo (197°) et de la combinaison équimoléculaire des chlorures Cl^3Al et ClNa (155°).

Si les deux composés présentent une miscibilité à l'état liquide, elle est très faible. En effet, la lacune de miscibilité couvre au moins tout le domaine des concentrations allant de 11,8 à 92,5 g. d'aluminium-chlorure p. 100.

La combinaison 1/1 des deux chlorures Cl^3Al et ClNa se comporte donc au contact du Cl^5Mo fondu d'une manière toute différente de celle du chlorure d'aluminium qui est totalement miscible à l'état liquide. Elle ne paraît pas être dissociée en ses constituants simples dans ces conditions.

Le tableau suivant et la figure 8 (AB liquidus, CD solidus, ab et cd longueur des paliers) rassemblent les données expérimentales.

Tableau 3

g. $[AlCl_4]$ Na p. 100	1er Palier		2e Palier	
	Température	Longueur mm.	Température	Longueur mm.
38,5	196°.	5,5	148°	4,9
60,6	191°	3,5	152°	6,8
72,5	190°		150°	
80,0	195°	1,0	153°	
11,8	197°	7,3	152°	3,0
19,75	197°	8,3	152°	4,0
34,0	197°	6,4	150°	5,8
92,5			153°	13,3
75,0	196,5°	1,9	150°	
84,5	196°	1,0	152°	
90,0	195°	0,5	150°	
Moyenne.	195°		151,3°	
Cl^5Mo	197°			
$[AlCl^4]$ Na			155°	

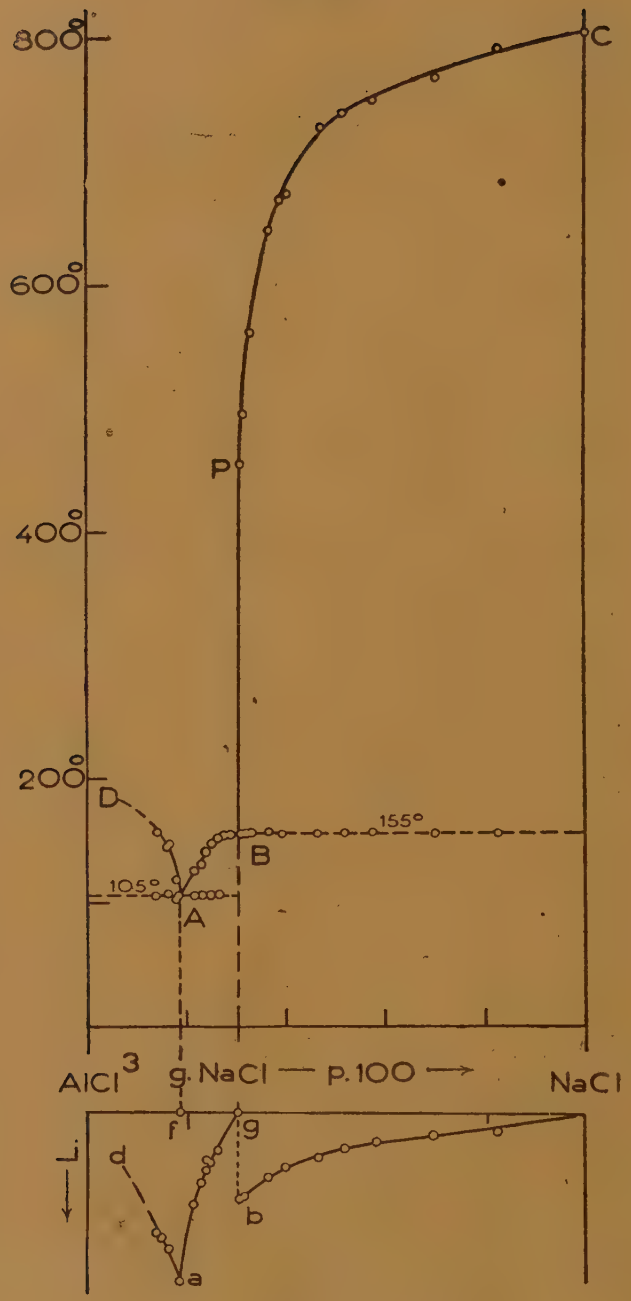

Fig. 9.

Système Cl^3Al-ClNa.

Les mélanges de ces deux corps sont préparés d'une manière analogue à celle utilisée pour les mélanges de chlorure de molybdène V et de chlorure de sodium. Le chlorure de sodium est introduit le premier en quantité pesée dans le tube à analyse thermique puis le chlorure d'aluminium par sublimation en appareil fermé (fig. 3, p. 11)

La composition de chaque mélange est déterminée après l'expérience par un dosage de l'aluminium, précipité par l'ammoniaque, le chlorure de sodium étant donné.

Toutes les données expérimentales s'accordent pour montrer que les phases solides sont trois corps purs : chlorure d'aluminium, chlorure de sodium, et une combinaison molécule à molécule de ces deux sels.

Le système comporte deux points d'eutexie (105° et 155°) encadrant le domaine de cristallisation de la combinaison. Ce domaine est petit aussi bien pour les températures que pour les concentrations (19 à 30,5 g. p. 100 $[AlCl^4]Na$).

La combinaison peut être fondue sans être décomposée. Mais le point du liquidus correspondant à sa fusion est confondu avec l'eutectique comportant le chlorure de sodium comme phase solide.

Par addition de chlorure d'aluminium, la température de fusion du chlorure de sodium subit une baisse considérable : de 801° à 155°, soit 646°. Cette baisse est tout d'abord lente ; mais elle devient très brutale à partir de 50 g. Cl^3Al p. 100 environ. Cela revient à dire que la solubilité du chlorure de sodium dans la combinaison 1/1 fondue reste extrêmement faible tant que la température n'est pas élevée bien au-dessus du point de fusion. Si le mélange de chlorure d'aluminium et de chlorure de sodium renferme un excès, même très léger, de ce dernier sel sur la proportion 1/1 en molécule, cet excès reste insoluble au voisinage de 155°. Ainsi un excès de 0,7 seulement de chlorure de sodium n'est dissous par la combinaison fondue qu'à 455°.

Les données expérimentales se rapportant au système Cl^3Al-ClNa sont rassemblées ci-contre. Les figures 9 et 9 bis leur correspondent.

Tableau 4

g. ClNa p. 100	Températures		Longueur du palier pour 10 g. de mélange (mm.)
	Cristallisation commençante	Solidification finissante	
23,8	140°	105°	46
27,6	152°		
14,6	152°	104°	109
19,0		105°	
21,4	125°5	105°	73,5
24,0	138°		37
14,2	156°	104°	96
25,0	147°	105	40
26,2	152°		
16,5	148°	107°	110
18,5		105°	135
26,3	147°	105°	30
22,8	130°	104°	57
29,0	154°		
15,1	155°		100
17,8	118°	101°	105
16,0	144°		
31,2	455°	155°	69
32,0	496°	155°	67
33,0	560°	156°	62
36,6	644°	157°	51
39,0	668°	155°5	46
40,3	673°	155°	41
46,7	728°	155°	34
51,5	738°		28
57,7	748°	157°	29
70,0	764°	155°	17
82,5	795°	155°	15

La technique employée ne permet pas d'aller au-delà d'un titre en chlorure d'aluminium de 86 g. p. 100. Le mélange salin peut encore être fondu, mais la température de fusion complète devient très voisine de la température d'ébullition commençante.

Le tube à analyse thermique est du même type que celui utilisé pour les systèmes précédents (fig. 4). Mais au lieu d'un tube tout en verre pyrex, nous nous sommes servi d'un tube dont la partie inférieure est en verre de silice, pour les mélanges titrant plus de 50 g. ClNa p. 100, dont la température de fusion complète dépasse 650°.

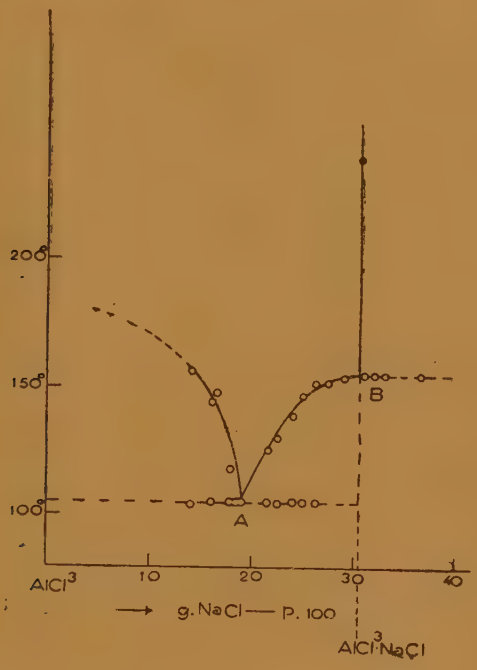

Fig. 9 *bis*.

Aluminium-chlorure de sodium.

Ce composé est facile à préparer en partant de ses deux constituants simples. En opérant comme suit, on obtient un produit très pur : du chlorure d'aluminium pur préparé comme il est dit antérieurement (p. 10), est introduit dans un tube taré par sublimation à l'abri de l'air et de l'humidité ; le chlorure de sodium est ajouté ensuite en proportions équimoléculaires ; le mélange est porté vers 180° et maintenu à cette température jusqu'à disparition complète du chlorure de sodium, qui est assez lente (sans agitation, plusieurs heures sont néces-

saires pour 20 g. de sel). Si l'on n'a pas la possibilité de peser avec exactitude le chlorure d'aluminium, il est commode d'utiliser un excès de chlorure de sodium. Cet excès reste insoluble et va au fond du liquide, on l'élimine facilement soit par décantation, soit après solidification de la combinaison. Un excès de chlorure d'aluminium est beaucoup plus difficile à éliminer.

La combinaison 1 /1 du chlorure d'aluminium et du chlorure de sodium cristallise avec retard, sauf si le liquide générateur a déposé préalablement du chlorure de sodium ; c'est le cas pour les mélanges des deux sels dont le titre en ClNa dépasse 30,5 p. 100.

Elle est plus légère que le chlorure d'aluminium et même que le chlorure de sodium. La densité déterminée au picnomètre dans le benzène à 20°, est d = 2,013.

Cette densité donne un volume moléculaire de 95 cm^3 3. Le volume correspondant au mélange équimoléculaire de chlorure d'aluminium et de chlorure de sodium est 54,6 + 27,0=81,6; nombre très différent du nombre observé.

La combinaison 1 /1 peut être portée jusqu'à l'ébullition — soit dans le vide d'une trompe à vapeur de mercure, soit dans une atmosphère d'argon à la pression ordinaire — alors que le chlorure d'aluminium se sublime bien avant 200°. Mais elle ne tarde pas à se décomposer. Néanmoins, on voit se condenser des gouttelettes incolores. Dans le vide, un bon palier d'ébullition est observable. La température de ce palier est 445° pour une surchauffe nulle ; elle monterait à 457° pour une surchauffe de 100°.

Nous avons vu précédemment que la même combinaison n'est pratiquement pas miscible à l'état liquide avec le chlorure de molybdène V (p. 21), contrairement au chlorure d'aluminium.

Tous ces faits s'accordent pour attribuer à la combinaison équimoléculaire du chlorure d'aluminium et du chlorure de sodium une nature complexe. C'est un aluminium-chlorure, dont la formule la plus simple est $[AlCl^4]Na$.

L'aluminium-chlorure de sodium nous semblait intéressant pour le coupler avec le chlorure de molybdène V en raison de sa température de fusion basse et de sa conductibilité électrique relativement grande. L'absence de données précises à

son sujet dans la bibliographie et les difficultés que nous avons eues, tout d'abord, pour le préparer, nous ont incité à faire une étude expérimentale sur le système Cl^3Al-ClNa.

Cependant, une combinaison équimoléculaire de chlorure d'aluminium et du chlorure de sodium a été signalée à différentes reprises depuis près d'un siècle. Sainte-Claire Deville (6) s'y est intéressé l'un des premiers lors de ses travaux sur l'électrométallurgie de l'aluminium, en 1858.

Plus récemment, Baud (7) a fait intervenir deux autres combinaisons du type 2/3 et 1/3 ($2\,Cl^3Al, 3\,ClNa$ et $Cl^3Al, 3\,ClNa$), en se basant sur des mesures calorimétriques (chaleur de dissolution). De telles combinaisons n'apparaissent pas sur le diagramme que nous avons obtenu.

A notre connaissance, seuls Kendall et collaborateurs (8) ont fait des analyses thermiques, mais elles ne concernent qu'un intervalle très limité des concentrations : de 10 à 31 g. ClNa p. 100. Ces auteurs ont rencontré la combinaison 1/1 ; sa température de fusion, déduite par extrapolation des mesures, est pratiquement confondue avec celle que nous avons trouvée. (*)

Système Cl^5Mo–O^2Cl^2Mo.

Les oxychlorures de molybdène correspondant à la valence VI et à la valence V, que la bibliographie fait intervenir, sont généralement mal définis et les indications sont discordantes suivant les auteurs, malgré leur abondance relative. On s'en rend compte particulièrement en comparant les mémoires de Püttbach (10), Blomstrand (11), Klason (12) et Nordenskjöld (13).

Un seul composé fait exception : O^2Cl^2Mo. Il correspond au molybdène hexavalent. Par action sur le chlorure Cl^5Mo, cet oxychlorure donnerait d'autres oxychlorures. Les composés OCl^4Mo (molybdène hexavalent) et OCl^3Mo (molybdène pentavalent), ont ainsi été mis en cause (Püttbach) (10), (Blomstrand) (11).

Nous avons fait des analyses thermiques pour de nombreux mélanges du chlorure Cl^5Mo et de l'oxychlorure O^2Cl^2Mo.

L'oxychlorure O^2Cl^2Mo est préparé facilement par synthèse directe : du molybdène en tronçons de fil (d = 1 mm.) de 2 cm. est chauffé à 400° dans un courant de chlore et d'oxygène. Des paillettes du corps O^2Cl^2Mo apparaissent au-delà de la

(*) Voir page 31.

zone chauffée. Deux impuretés sont possibles qui modifient sa couleur : le chlorure Cl^5Mo et l'oxyde O^3Mo. La première donne une teinte rouge, la seconde une teinte jaune. Une purification efficace est faite par plusieurs sublimations en évitant la surchauffe. Le corps est alors jaune très clair.

Il est facile de mettre en évidence la décomposition de l'oxychlorure : chauffé en tube scellé et repris par l'eau, l'oxyde O^3Mo reste insoluble. La décomposition apparaît dès 200°.

L'oxychlorure O^2Cl^2Mo est facilement soluble dans l'eau. Il est hygroscopique, mais beaucoup plus maniable que le chlorure Cl^5Mo et ne « fume » que légèrement à l'air humide habituel du laboratoire.

L'oxychlorure est mis le premier en quantité connue dans le tube à analyse thermique, et le chlorure Cl^5Mo est ajouté suivant la technique indiquée (p. 9).

Le molybdène est dosé dans le mélange après l'analyse thermique.

Les mélanges considérés se sont tous comportés d'une manière normale pour un système binaire : les courbes de refroidissement ne manifestent jamais qu'une seule cristallisation commençante.

La fin de la cristallisation se produit toujours à la même température : 94° dans les limites de la précision des mesures ($\pm$ 3°).

La température de fusion du chlorure Cl^5Mo est abaissée fortement par addition de l'oxychlorure O^2Cl^2Mo : de 197° à 94°, soit 103°. Cet abaissement est le plus grand de ceux que nous avons observé dans ce travail. La concentration correspondante est 41 g. O^2Cl^2Mo p. 100.

Au-delà, la température de fusion complète du mélange s'élève brutalement tout d'abord. Ainsi une addition de 3 g. O^2Cl^2Mo seulement l'a fait monter à 230°.

Nous n'avons pas pu augmenter au-delà de 56,5 g. p. 100 la richesse des mélanges en oxychlorure O^2Cl^2Mo par suite d'une volatilité devenue exclusive sous la pression atmosphérique.

S'il intervient un composé défini du chlorure Cl^5Mo et de l'oxychlorure O^2Cl^2Mo, le composé a une volatilité au moins aussi grande que celle de chacun des constituants.

La courbe des longueurs de palier de fin de cristallisation montre nettement que le chlorure Cl^5Mo est l'une des phases

solides (ligne ab) (fig. 10), mais une incertitude subsiste sur la nature du composé qui cristallise à côté de lui dans l'eutectique à 94°.

Si ce composé est une combinaison du chlorure Cl^5Mo et de l'oxychlorure O^2Cl^2Mo, il ne peut être question que d'une combinaison pauvre en chlorure de molybdène ; elle renfermerait, en effet, de 4 à 5 mol. g. O^2Cl^2Mo pour 1 mol. g. Cl^5Mo.

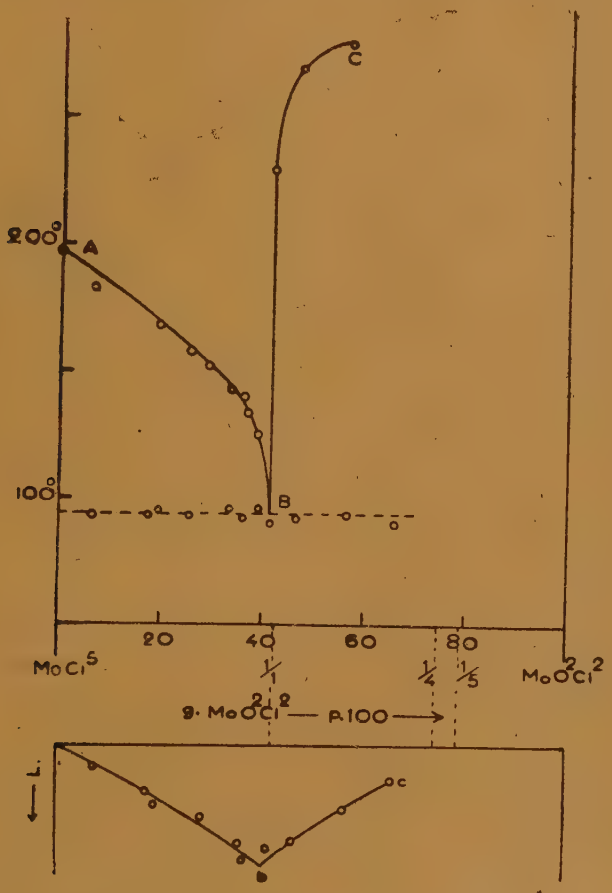

Fig. 10.

Mais deux autres possibilités sont à envisager :

1° Le chlorure Cl^5Mo et l'oxychlorure O^2Cl^2Mo peuvent réagir mutuellement avec formation d'un nouvel oxychlorure.

Cette éventualité est admise par Pûttbach ([10]) qui l'a considérée comme génératrice du corps OCl^4Mo. Elle ne nous paraît pas compatible avec nos observations. Elle reviendrait, en effet, à la substitution de 2 at. de chlore à 1 at. d'oxygène. Un dégagement gazeux devrait donc se produire. Nous n'en avons pas observé.

La réaction mutuelle des corps Cl^5Mo et O^2Cl^2Mo pourrait conduire aussi au composé OCl^3Mo que plusieurs auteurs ont fait intervenir ([11]), ([12]), ([13]). Il y aurait ici dégagement de chlore et réaction molécule à molécule :

$$Cl^5Mo + O^2Cl^2Mo \longrightarrow 2\ OCl^3Mo + 1/2\ Cl^2$$

Ce composé nous paraît plus vraisemblable que le précédent. Mais son existence n'est pas compatible avec nos résultats d'analyse thermique.

2° L'oxychlorure O^2Cl^2Mo est peut-être la phase solide qui cristallise avec le chlorure Cl^5Mo dans le mélange eutectique à 94°. L'allure de la branche bc des longueurs de palier ne nous

Tableau 5

gr. O^2Cl^2Mo p. 100	Cristallisation commençante	Solidification finissante	Longueur de palier (mm.)
5,0	191°		
6,5	184°	93°	16
19,5	175°	95°	36
25,5	158°	93°	
29,0	152°		56
33,5	143°	96°	
36,0	140°	92,5°	77
37,0	134°		90
39,0	125°	96°	
41,5	230°	90°	80
46,5	270°	93°	74
56,5	280°	94°	50
66,0			27
	Moyenne : 94°		

permet pas de rejeter catégoriquement cette éventualité. Nous avons, en effet, observé un cas (Cl^3Al-$ClNa$, fig. 9, p. 22), où la courbe est fortement incurvée.

La masse cristalline obtenue par refroidissement des liquides est vert foncé. Déjà très apparente dès les premières additions d'oxychlorure O^2Cl^2Mo, cette coloration paraît présenter un maximum d'intensité au voisinage de l'eutectique.

Le tableau 5 rassemble les données relatives au système Cl^5Mo-O^2Cl^2Mo, et la figure 10 leur correspond.

(*) Nous avons eu connaissance, pendant la rédaction de ce mémoire, d'une publication russe de 1940 (9) signalée seulement dans l'un des derniers numéros parus du Chemisches Zentralblatt. D'après cette analyse du mémoire (9 lignes) il s'agit d'une étude par analyse thermique des deux systèmes Cl^3Al-$ClNa$ et $AlCl^3$-$ClKa$ dans tout le domaine des concentrations. Qualitativement, les conclusions cadrent avec les nôtres, et les points remarquables du liquidus qui se correspondent sont très voisins.

DEUXIEME PARTIE

I

EQUILIBRES LIQUIDE - VAPEUR ET SOLIDE - VAPEUR POUR LE CHLORURE DE MOLYBDENE PENTAVALENT

Le chlorure Cl^5Mo est très agressif à l'état de vapeur surtout, et se comporte d'une manière comparable à celle du chlore. Ainsi, à son contact, le mercure est attaqué rapidement. De très nombreux liquides (minéraux ou organiques) sont chlorurés ou le dissolvent. L'huile de paraffine, notamment, est altérée.

Le corps, d'autre part, se sublime facilement.

Ces particularités font que la détermination précise des tensions de vapeur du chlorure de molybdène pentavalent est délicate, quelle que soit la méthode employée.

La méthode dynamique de Wartenberg (14) qui consiste à déterminer la pression totale résultant de la saturation d'un gaz inerte (volume fixé) par une quantité connue de substance serait indiquée pour les faibles tensions. Mais elle comporte des corrections et des mesures auxiliaires qui limitent beaucoup sa précision, comme Jackson et Morgan (15) l'ont d'ailleurs montré.

La méthode statique indirecte par détermination de la température d'ébullition sous une pression donnée d'un gaz inerte est, au contraire, d'une exécution correcte facile dans

les cas ordinaires. Hackspill et Grandadam [16], l'ont utilisée pour le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, et les mélanges de ces deux sels. Mais ici, de graves complications interviendraient dues principalement à la grande volatilité du corps qui le disperse dans tout l'appareil.

Nous avons préféré opérer par la méthode statique directe : mesure de la tension de vapeur à température fixée.

Technique. — La technique utilisée présente deux particularités qui « neutralisent » les inconvénients apportés par le chlorure Cl^5Mo :

isolement du manomètre pour lecture des pressions d'avec la vapeur de chlorure de molybdène ;

localisation des équilibres dans l'enceinte isothermique.

Ces deux particularités sont réalisées par l'emploi d'un « tampon manométrique » pratiquement inerte en présence du chlorure Cl^5Mo vapeur. On utilise l'aluminium-chlorure de sodium. $[AlCl^4]Na$.

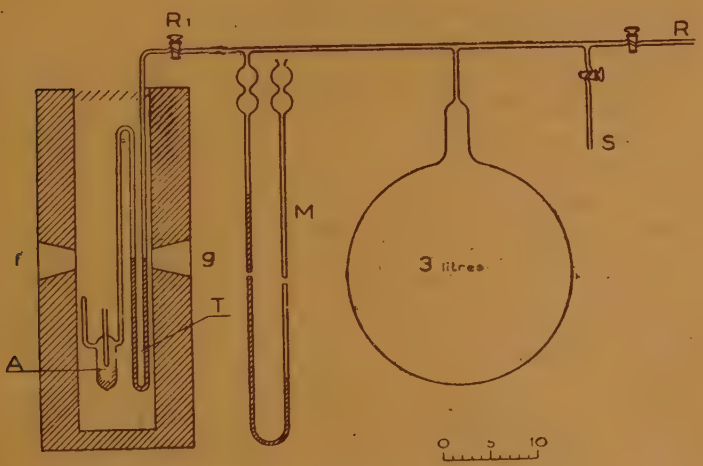

Fig. 11.

L'appareil (fig. 11), comporte deux parties :

1° Une ampoule (A) qui renferme initialement du chlorure Cl^5Mo solide et une tubulure (T) doublement recourbée contenant le liquide servant de tampon manométrique. Le tout est logé dans la partie médiane d'un grand four électrique

à enroulement, où la température peut être considérée comme uniforme.

2° Un manomètre à mercure pour lecture des pressions et un ballon de 3 litres destiné à diminuer l'importance relative des variations accidentelles de la pression.

La mesure consiste à établir dans la deuxième partie de l'appareil une pression égale à celle qui règne dans la première. Le niveau du liquide est alors le même dans les deux branches du manomètre relais. Deux fenêtres (f et g) ménagées autour d'un même axe horizontal à travers le réfractaire et le calorifuge du four électrique permettent de s'en assurer.

La température est réglée par l'intermédiaire d'un dilatomètre à mercure commandant un relais à bascule. Ce dilatomètre est placé dans un petit four électrique auxiliaire, dont la résistance est relativement grande, monté dans le circuit du four laboratoire avec un shunt variable. La température de régime du four auxiliaire est ainsi maintenue très inférieure à celle du four laboratoire ce qui permet l'emploi du mercure comme liquide dilatométrique, même si les mesures sont faites au-delà de la température d'ébullition de ce liquide. Le four auxiliaire n'est que faiblement calorifugé, contrairement au four laboratoire. La température dans la partie sensible de l'appareil est ainsi fixée avec une tolérance maximum de $\pm 2°$ pendant la durée de la mesure (20 minutes). La mesure est reproduite à la même température et l'on prend la moyenne, ce qui réduit la tolérance.

L'opération est conduite successivement comme suit : le tensimètre étant en place avec sa charge de chlorure de molybdène pur et à la température ordinaire, le vide est fait au-delà du tampon manométrique, qui est alors solide, par la tubulure R. Le circuit de chauffe est ensuite fermé et un gaz inerte (de l'azote sec) est introduit par la tubulure S jusqu'à une pression de 150 mm. Hg environ. Le corps manométrique auxiliaire est fondu ($F = 155°$). On égalise la pression de part et d'autre du tampon qu'il constitue par admission du gaz inerte en S ou par aspiration en R.

Résultats. — Les mesures (Tableau 6), ont été faites de 160° à 300°, Entre ces deux limites, la tension de vapeur du chlorure Cl^5Mo passe de 176 à 1360 mm. Hg. Il leur correspond la courbe de la figure 12 dans le diagramme log. $p - 1/T$. Cette courbe est formée de deux parties sensiblement rectili-

gnes dont l'intersection correspond au point triple solide-liquide-vapeur, donc pratiquement son abscisse donne la température de fusion. Le nombre obtenu ainsi par extrapolation est 200°, alors que la détermination directe donne 197°. L'accord entre les deux nombres est satisfaisant, étant donnée la difficulté de ces mesures de tension.

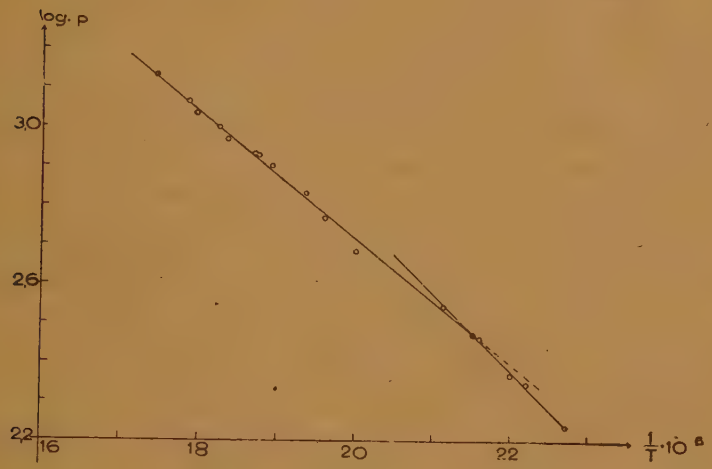

Fig. 12.

La tension de vapeur correspondant au point triple est 300 mm. Hg. Cette valeur élevée explique la sublimation facile du corps qui est cependant fusible, comme l'iode, par exemple, ou encore les variétés usuelles d'anhydride sulfurique, sous la pression atmosphérique.

On trouve par interpolation que la tension de vapeur du liquide atteint 760 mm. Hg à 252°. Le nombre obtenu par détermination directe pour la température normale d'ébullition est 245° pour une surchauffe nulle. Debray avait indiqué anciennement 268° (17).

A notre connaissance, aucune mesure de tension de vapeur du chlorure Cl^5Mo n'a été publiée.

Remarques. — 1° La courbe des tensions de vapeur du chlorure Cl^5Mo liquide, ne met en évidence aucune anomalie. Il semble donc que le corps reste stable jusqu'à 300° au moins. Si une décomposition intervenait avec mise en liberté de chlore,

la tension de vapeur observée se placerait nettement en dehors de la droite. D'autre part, la décomposition conduirait à un chlorure inférieur qui serait facile à identifier en raison de sa volatilité beaucoup moins grande et éventuellement de son inaltérabilité par l'eau. Nous n'avons jamais observé un tel corps dans les limites de température considérée. D'après Hönigschmid et Wittmann (2), le chlorure Cl^5Mo ne peut être distillé sous vide élevé en raison d'une dissociation, mais ces auteurs ne précisent pas la température. Nous avons nous-même observé la formation du chlorure inférieur Cl^3Mo en chauffant fortement le chlorure Cl^5Mo, notamment lors de la fermeture au chalumeau d'un tube de verre pyrex le contenant.

2° L'introduction du chlorure Cl^5Mo est faite dans le tensimètre comme suit. Le tensimètre a initialement la forme reproduite (fig. 13). Il est adapté par rodage (S) sur l'appareil producteur du chlore, ce qui permet de faire passer le chlorure Cl^5Mo par fractionnement jusqu'en A. On sépare en *a* le tensimètre rempli, puis le vide est fait par la tubulure V, et l'on sépare finalement en *v*.

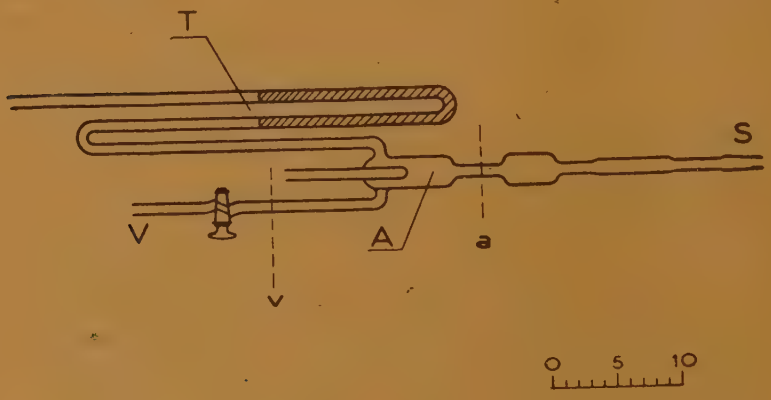

Fig. 13.

3° Le dispositif de réglage de la température par petit four auxiliaire a déjà été utilisé par Lombard (18), puis par Vallet (19), et par E. Olmer (20).

Tableau 6

tensions de vapeur du chlorure de molybdène

t	p mm. Hg.	log. p.	1/T.10⁶
182°	236	2,3729	22,0
160°	176	2,2455	23,1
177°	224	2,3503	22,2
190°	292	2,4654	21,6
200°	352	2,5465	21,15
215°	400	2,6026	20,45
226°	486	2,6866	20,0
237°	588	2,7694	19,6
243°	684	2,8351	19,37
255°	806	2,9065	18,92
260°	856	2,9325	18,75
262°	862	2,9355	18,70
272°	936	2,9713	18,35
275°	1012	3,0052	18,25
284°	1090	3,0374	17,95
287°	1160	3,0645	17,85
300°	1360	3,1335	17,45

Note sur l'action réciproque du chlorure de molybdène pentavalent et du chlorure d'ammonium.

Nous avons observé que le chlorure de potassium reste insoluble dans le chlorure Cl^5Mo (p. 16). Le chlorure d'ammonium se comporte d'une manière bien différente. Il y a très facilement réaction chimique. Si le mélange des deux solides est échauffé lentement, on observe une mise en liberté de gaz chlorhydrique dès 100°, qui s'accentue rapidement avec l'élévation de température et devient très abondante au moment où le chlorure de molybdène fond (197°). Le gaz chlorhydrique libéré a été capté par une solution de soude. Il est nettement plus abondant que s'il provenait de la thermolyse du chlorure d'ammonium (quantité double pour le moins).

Lorsque le dégagement de gaz chlorhydrique a cessé, le produit résiduel est un solide pulvérulent, de coloration variant du gris-noir au brun. Traité par l'eau à 20°, une partie reste insoluble.

La partie insoluble dans l'eau est difficilement attaquable par les acides à la température ordinaire, même par l'acide azotique qui ne le dissout que vers 70°.

Une solution de soude à 20 p. 100 ne dissout pas ce même produit à 20° mais de l'ammoniac est dégagé en chauffant à l'ébullition.

Chauffé à l'abri de l'air, le corps paraît infusible. Chauffé dans l'air, il devient incandescent et donne de l'oxyde O^3Mo qui se sublime.

La solution azotique est traitée pour dosage du chlore et du molybdène.

De nombreux dosages ont été faits pour différents essais. Ils donnent des résultats dont la variation d'un essai à l'autre est largement en dehors des erreurs possibles tout en étant relativement peu importante :

Voici des nombres :

g. p. 100 g.	
Mo	Cl
48,3	40
45,6	43,6
45,0	43,0
44,7	
49,2	

Deux composés chloro-aminés ont été signalés comme résultant de l'action de l'ammoniac respectivement sur le chlorure Cl^5Mo et sur le chlorure Cl^3Mo à température relativement élevée :

	g. p. 100 g.		
	Mo	Cl	
$Mo_V(NH^2)^4Cl$	59,0	18,2	(Bergstrom) (21).
$Mo^2{}_{III}(NH^2)^3Cl^3$	55,5	30,7	(Rosenheim et Braun) (22).

Le titre du chlore exclut l'identification de notre produit avec l'un ou l'autre de ces deux corps ou leur mélange.

La réaction réciproque du chlorure de molybdène pentavalent et du chlorure d'ammonium paraît bien comporter une substitution du groupement (NH^2) au chlore avec élimination de gaz chlorhydrique. Mais elle peut être précédée d'une réduc-

tion du chlorure avec passage de la valence V à la valence III.

Le tableau suivant groupe les différents termes possibles pour chaque éventualité.

	g. p. 100 g.	
	Mo	Cl
Cl^5Mo	35,13	64,87
$MoCl^4(NH^2)$	37,8	56,0
$MoCl^3(NH^2)^2$	41,0	45,5
$MoCl^2(NH^2)^3$	44,6	33,0
$MoCl(NH^2)^4$	49,0	18,2
$Mo(NH^2)^6$	54,6	0
Cl^3Mo	47,5	52,5
$Cl^2Mo(NH^2)$	52,5	38,9
$ClMo(NH^2)^2$	59,0	21,8
$Mo(NH^2)^3$	61,7	0

Nous avons affaire vraisemblablement à des mélanges de plusieurs composés chloro-aminés dans lesquels les termes peu substitués dominent, étant donné le titre élevé du chlore.

RESUMÉ ET CONCLUSIONS

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés du chlorure de molybdène pentavalent.

I

Nous avons mis au point une technique permettant de préparer à l'abri de toute perturbation extérieure des mélanges de composés rapidement altérés par l'humidité et même par l'air : chlorure de fer III, chlorure d'aluminium, chlorure de molybdène V surtout, et de faire l'analyse thermique dans des conditions sûres, de mélanges comprenant de tels corps. L'intervalle de température exploré va de 100° à 850°.

Le chlorure de fer III est complètement miscible à l'état liquide avec le chlorure de molybdène V. Il en est de même du chlorure d'aluminium.

Dans les deux cas, les seules phases solides sont les deux constituants du système, qui cristallisent à l'état pur.

Le chlorure d'aluminium abaisse jusqu'à 117° la température de fusion du chlorure de molybdène V (197°), alors que le chlorure de fer III ne l'abaisse qu'à 183°.

Les chlorures de sodium, potassium, baryum, cuivre II, sont tout à fait insolubles dans le chlorure Cl^5Mo fondu.

La combinaison molécule à molécule du chlorure d'aluminium et du chlorure de sodium présente avec le chlorure Cl^5Mo fondu une lacune de miscibilité à l'état liquide allant au moins de 12 à 92 g. Cl^5Mo p. 100.

Dans le système Cl^3Al-ClNa, les phases solides sont les sels simples purs et leur combinaison équimoléculaire.

Le domaine de cristallisation de cette combinaison est peu

étendu aussi bien pour les températures (de 105° à 155°), que pour les concentrations (de 19 à 30,5 g. p. 100).

Cette combinaison est un complexe, un aluminium-chlorure $[AlCl^4]Na$. En effet :

Son volume moléculaire est très différent de celui qui correspond au mélange molécule à molécule de chlorure d'aluminium et du chlorure de sodium : 95,3 cm^3 (d = 2,013), au lieu de 81,6.

Elle peut être portée à l'ébullition dans le vide d'une trompe à vapeur de mercure (445°), ou dans une atmosphère d'argon ;

Elle est insoluble dans le chlorure Cl^5Mo fondu.

L'oxychlorure O^2Cl^2Mo est très soluble dans le chlorure Cl^5Mo fondu dont il abaisse la température de cristallisation jusqu'à 94°.

II

Nous avons fait des mesures de tension de vapeur pour le chlorure de molybdène solide et pour le même corps liquide, de 160° à 300°. Entre ces deux limites, la tension varie de 176 à 1360 mm. Hg.

La température trouvée pour l'ébullition normale est de 252° par interpolation de la courbe des tensions de vapeur, et 245° par mesure directe.

Le chlorure de molybdène n'est pas dissocié dans l'intervalle de température considéré.

Les mesures sont délicates en raison de la nature du corps. Nous avons utilisé la méthode directe : détermination de la tension de vapeur pour une température donnée. La technique adoptée comporte un « tampon manométrique » inerte qui permet l'usage du mercure pour le manomètre de mesure.

III

Le chlorure d'ammonium réagit très facilement avec le chlorure de molybdène V. Un dégagement abondant de gaz chlorhydrique est produit dès 100°. Le solide formé contient une partie insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis, à 20°, attaquée seulement par l'acide azotique à 70° et par une solution de soude à l'ébullition. Il s'agit très probablement d'un mélange de composés chloro-aminés.

PUBLICATIONS RELATIVES A CE TRAVAIL

André Chrétien et Eskild Lous : Equilibres solide-liquide dans le système chlorure d'aluminium-chlorure de sodium. (A paraître, C.R.)

André Chrétien et Eskild Lous : Equilibres liquide-vapeur et solide-vapeur pour le chlorure de molybdène pentavalent. (A paraître, C.R.)

BIBLIOGRAPHIE

Les périodiques sont indiqués par les abréviations utilisées dans le *Traité de Chimie Minérale* de P. Pascal. Les nombres correspondent respectivement au tome, à la page, à l'année.

(1) L. Hackspill : *Bull. Soc. Chim.* **27**, 254, 1920.

(2) Hönigschmidt et Wittmann : *Z. anorg. Chem.* **229**, 65, 1936.

(3) Mair : *Techn. prog. Bureau Mines*, **360**, 1925.

(4) A. Michael et A. Murphy : *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 365, 1910.

(5) Friedel et Crafts : *C.R.* **106**, 1764, 1887.

(6) H. Sainte-Claire-Deville : *Ann. Chim. Phys.*, **43**, 27, 1855.

(7) E. Baud : *C.R.*, **134**, 869, 1901.

(8) J. Kendall ,E.-D. Crittenden et H.-K. Miller : *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 963, 1923.

(9) U.-I. Schwarzmann : *J. Physik. Chem.* (Russe), **14**, 253, 1940. (*Chem. Zentr.*, **19**, 2375, 1942).

(10) W. Püttbach : *Liebieg's Ann.*, **201**, 125, 1880.

(11) C.-W. Blomstrand : *J. prakt. Chem.*, **71**, 449, 1857.

(12) P. Klason : *Ber.*, **34**, 148, 1901.

(13) I. Nordenskjold : *Ber.*, **34**, 1572, 1901.

(14) Von Wartenberg : *Z. Elektrochemie*, **27**, 162, 1921.

(15) D. Jackson et J.-J. Morgan : *Journal of ind. eng. Chem.*, **13**, 110, 1921.

(16) L. Hackspill et Grandadam : *Ann. de Chim.* (10), **5**, 218, 1926.

(17) Debray : *C.R.*, **66**, 723, 1868.

(18) V. Lombard : *Bull. Soc. Chim.*, **39**, 948, 1926.

(19) P. Vallet : *Thèse Paris*, 1936.

(20) F. Olmer : *Th. Sc. Ph. Strasbourg*, 1941.

(21) F.-W. Bergstrom : *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 2317, 1925.

(22) Rosenheim et Braun : *Z. anorg. Chem.*, **46**, 311, 1905.

TABLE DES MATIERES

Pages

Introduction 5

PREMIÈRE PARTIE

Equilibres Solide-Liquide

I. *Généralités* 7

Technique 11

Détermination du liquidus et du solidus 13

Composition des mélanges 15

II. *Systèmes* 16

Cl^5Mo-Cl^3Fe 16

Cl^5Mo-Cl^3Al 18

Cl^5Mo-$[AlCl^4]Na$ 20

Cl^3Al-$ClNa$ 23

Cl^5Mo-O^2Cl^2Mo 27

DEUXIÈME PARTIE

Equilibres liquide - vapeur et solide - vapeur pour le chlorure de molybdène pentavalent 32

I. *Technique* 33

II. *Résultats* 34

Note sur l'action réciproque du chlorure de molybdène pentavalent et du chlorure d'ammonium 37

Résumé et conclusion 40

Index bibliographique 43

SECONDE THESE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

SUR UN FERRI-ACETATE FERREUX

VU ET APPROUVÉ :
Clermont-Ferrand, le 21 décembre 1942.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
A. DANJON

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Clermont-Ferrand, le 22 décembre 1942,
Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université,
A. TERRACHER